

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JC872 U.S. PTO
09/852664
05/11/01

In re the Application of:

Kenji DOSAKA et al

Application No.: New Application

Filed: May 11, 2001

Group Art Unit:

Examiner:

Attorney Dkt. No.: 107348-00102

For: PLASMA REACTOR AND METHOD OF DETERMINING
ABNORMALITY IN PLASMA REACTOR

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

May 11, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-139488, filed on May 12, 2000

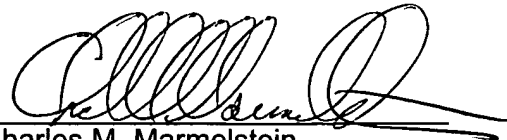
Japanese Patent Application No. 2000-139489, filed on May 12, 2000

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Charles M. Marmelstein
Registration No. 25,895

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 600
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810

CMM:mmg

Enclosures: Priority Documents (2)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC872 U.S. PTO
09/852664
05/11/01

This is to certify that the annexed is a true copy of the following
application as filed with this Office.

Date of Application: May 12, 2000

Application Number: Patent Application No. 2000-139488

Applicant(s): HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA
HOKUSHIN CORPORATION

January 12, 2001

Commissioner,
Patent Office

Kozo Oikawa

Certificate No. 2000-3110653

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC872 U.S. PTO
09/852664
05/11/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-139488

出 願 人

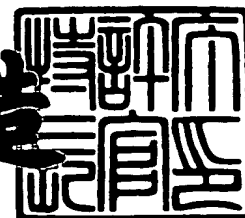
Applicant (s):

本田技研工業株式会社
北辰工業株式会社

2001年 1月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3110653

【書類名】 特許願

【整理番号】 H100055901

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 53/34
B01D 53/46
F23J 15/00
F01N 3/24

【発明の名称】 プラズマリアクタ

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 安藤 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 小谷 耕爾

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 鳥居 稔

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 堂坂 健児

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 藤代 秀行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区尻手 2 丁目 3 番 6 号 北辰工業株式会社内

【氏名】 弥延 剛

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行

【特許出願人】

【識別番号】 000242426

【氏名又は名称】 北辰工業株式会社

【代表者】 市川 捷美

【代理人】

【識別番号】 100071870

【弁理士】

【氏名又は名称】 落合 健

【選任した代理人】

【識別番号】 100097618

【弁理士】

【氏名又は名称】 仁木 一明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003001

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマリアクタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 相対向する一对の電極（E 1， E 2）と、一对の電極（E 1， E 2）間に配置された誘電体（D）と、一对の電極（E 1， E 2）に交流電流またはパルス電流を印加する電源（P）とを備え、一对の電極（E 1， E 2）間のギャップ（G， G 1， G 2）を流れるガスにプラズマを発生させて改質を行うプラズマリアクタにおいて、

発生するプラズマの平均電流密度 I_{rd} が、

$$10^{-4} \text{ A/cm}^2 \leq I_{rd} \leq 10^{-1} \text{ A/cm}^2$$

であることを特徴とするプラズマリアクタ。

【請求項 2】 相対向する一对の電極（E 1， E 2）と、一对の電極（E 1， E 2）間に配置された誘電体（D）と、一对の電極（E 1， E 2）に交流電流またはパルス電流を印加する電源（P）とを備え、一对の電極（E 1， E 2）間のギャップ（G， G 1， G 2）を流れるガスにプラズマを発生させて改質を行うプラズマリアクタにおいて、

前記ギャップ（G， G 1， G 2）の大きさの総和を d とし、前記誘電体（D）の厚さを t としたとき、

$$0.1 \text{ mm} \leq t \leq 2.0 \text{ mm}$$

$$d + t \leq 5 \text{ mm}$$

$$d / t \leq 5$$

であることを特徴とするプラズマリアクタ。

【請求項 3】 誘電体（D）が電極（E 1， E 2）から離間していることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のプラズマリアクタ。

【請求項 4】 一对の電極（E 1， E 2）間の距離の中心と誘電体（D）の厚さ方向中心とのオフセット量 a が、

$$0 \leq a \leq 0.5 \times (d / 2)$$

であることを特徴とする、請求項 3 に記載のプラズマリアクタ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、相対向する一対の電極と、一対の電極間に配置された誘電体と、一対の電極に交流電流またはパルス電流を印加する電源とを備え、一対の電極間のギャップを流れるガスにプラズマを発生させて改質を行うプラズマリアクタに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、燃焼排気ガス中の有害ガス（ NO_x 、 SO_x 、 CO 等）の浄化、環境汚染物質（フロン、ハロン、ダイオキシン等）の除去、有機ガスからの脱水素反応、 CO_2 の分解反応等には触媒が用いられていたが、近年、プラズマリアクタによるガスの改質が注目されている。

【 0 0 0 3 】

プラズマとは、本来は絶縁体であるガスに強い電界を印加することにより電流が流れる状態になったものをいい、このプラズマ状態のガスは正負のイオン、電子、中性の励起種等が混在して化学反応を起こし易い活性状態となる。従って、プラズマリアクタを用いれば、従来の触媒反応とは異なって、酸化・還元反応によらずに、対象とするガスを直接反応させて改質することができる。また触媒反応を起こすには担体の表面に担持した触媒にガスが接触することが必要であるため、その反応が二次元的な触媒表面でのみ行われるのに対し、プラズマによる反応は三次元空間で行われるのでガスの改質を高能率で行うことができる。

【 0 0 0 4 】

現在知られているプラズマリアクタには2つの種類がある。第1の種類のプラズマリアクタは、相対向する一対の電極に交流または直流電流を印加して雷状の放電柱（集中放電）を起こすものである。第2の種類のプラズマリアクタは、相対向する一対の電極の一方または両方をガラス等の誘電体で覆い、前記電極に交流またはパルス電流を印加して多数の微小放電柱（バリア放電）を形成するものである。バリア放電によるプラズマはガス温度およびイオン温度に比べて電子温度が十分に高い「非平衡プラズマ」であり、電子エネルギーが $1\text{ eV} \sim 10\text{ eV}$

に達していることから、ガスを活性化して反応を促進するのに適していると考えられる。

【0005】

特開平6-106025号公報には、排気ガス中のNOを浄化するための排気ガス浄化装置が記載されている。この排気ガス浄化装置は排気ガス浄化触媒とプラズマリアクタとを併用してNOを浄化するもので、そのプラズマリアクタとして、一對の電極に交流電流を印加して雷状の集中放電を発生させるものと、少なくとも一方が誘電体で覆われた一對の電極に交流電流を印加してバリア放電を発生させるものとが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記第1の種類のプラズマリアクタは、雷状の集中放電を起こすのでプラズマのエネルギーポテンシャルが高い反面、放電面が小さいので一對の電極に挟まれた領域の全体に均一なプラズマ場を形成することができず、ガスを確実にプラズマ場を通過させて効率的に改質することが難しいという問題があった。一方、上記第2の種類のプラズマリアクタは、一對の電極に挟まれた領域の全体にバリア放電による均一なプラズマ場を形成することができる反面、放電面の平均電流密度が $10^{-6} \text{ A/cm}^2 \sim 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ と小さいので、ガスの濃度が高い場合やガスの流量が大きい場合には能力不足となり、結果的にプラズマリアクタを大型化する必要が生じて消費電力の増加を招く問題があった。また電極間に誘電体が介在するために10kVp以上の印加電圧を必要とすることが多く、電源の負担が増加するという問題があった。

【0007】

本発明は前述の事情に鑑みてなされたもので、高い電源電圧を必要とせずに、一對の電極に挟まれた領域の全体に必要なかつ十分な平均電流密度のプラズマを形成し、ガスの改質を効率的に行うことができるプラズマリアクタを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、請求項1に記載された発明によれば、相対向する一対の電極と、一対の電極間に配置された誘電体と、一対の電極に交流電流またはパルス電流を印加する電源とを備え、一対の電極間のギャップを流れるガスにプラズマを発生させて改質を行うプラズマリアクタにおいて、発生するプラズマの平均電流密度 I_{rd} が、

$$10^{-4} \text{ A/cm}^2 \leq I_{rd} \leq 10^{-1} \text{ A/cm}^2$$

であることを特徴とするプラズマリアクタが提案される。

【0009】

上記構成によれば、プラズマの平均電流密度 I_{rd} を、一般的な集中放電の平均電流密度 I_{rd} よりも低く、かつ一般的なバリア放電の平均電流密度 I_{rd} よりも高く設定することにより集中放電およびバリア放電を同時に発生させ、一対の電極に挟まれた領域の全体に、ガスの改質を効率的に行うに足りる充分な平均電流密度 I_{rd} のプラズマを形成することができる。しかも平均電流密度 I_{rd} の上限が抑えられるので、過大な平均電流密度 I_{rd} による誘電体の破損や、電源の負荷の増大を防止することができる。

【0010】

また請求項2に記載された発明によれば、相対向する一対の電極と、一対の電極間に配置された誘電体と、一対の電極に交流電流またはパルス電流を印加する電源とを備え、一対の電極間のギャップを流れるガスにプラズマを発生させて改質を行うプラズマリアクタにおいて、前記ギャップの大きさの総和を d とし、前記誘電体の厚さを t としたとき、

$$0.1 \text{ mm} \leq t \leq 2.0 \text{ mm}$$

$$d + t \leq 5 \text{ mm}$$

$$d/t \leq 5$$

であることを特徴とするプラズマリアクタが提案される。

【0011】

上記構成によれば、誘電体の厚さ t と、一対の電極間のギャップの大きさの総和 d および誘電体の厚さ t の和（つまり一対の電極間の距離）と、ギャップの大きさの総和 d を誘電体の厚さ t で割った商とを所定の範囲内に設定することによ

り、一对の電極に挟まれた領域の全体に集中放電とバリア放電とを同時に発生させ、ガスの改質を高い効率で行わせることができる。

【 0 0 1 2 】

また請求項 3 に記載された発明によれば、請求項 1 または 2 の構成に加えて、誘電体が電極から離間していることを特徴とするプラズマリアクタが提案される。

【 0 0 1 3 】

上記構成によれば、誘電体を電極から離間させたことにより、プラズマ中の活性種密度が高い電極の界面および誘電体の界面を増加させ、ガスの改質を更に効率的に行わせることができる。

【 0 0 1 4 】

また請求項 4 に記載された発明によれば、請求項 3 の構成に加えて、一对の電極間の距離の中心と誘電体の厚さ方向中心とのオフセット量 a が、

$$0 \leq a \leq 0.5 \times (d/2)$$

であることを特徴とするプラズマリアクタが提案される。

【 0 0 1 5 】

上記構成によれば、一对の電極間の距離の中心と誘電体の厚さ方向中心とのオフセット量 a を所定の範囲内に設定することにより、誘電体と一方の電極との間のギャップの大きさを最低限に確保し、ガスが前記ギャップを流れ難くなってガスの改質効率が低下するのを防止することができる。

【 0 0 1 6 】

尚、誘電体が一方の電極に接触している場合はギャップの数は 1 になり、その 1 つのギャップの大きさがギャップの厚さの総和 d となる。また誘電体が電極に接触していない場合はギャップの数は 2 になり、その 2 つのギャップの大きさの和がギャップの厚さの総和 d となる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、添付図面に示した本発明の実施例に基づいて説明する。

【0018】

図1に示すプラズマリアクタPRは、相対向して平行に配置された第1および第2の金属製の電極E1、E2と、第1電極E1に対向する第2電極E2の一面に接触するように配置された比誘電率の高い誘電体Dと、正弦波、矩形波、三角波、あるいはそれ等を組み合わせた波形の交流電流またはパルス電流を出力する電源Pとを備えており、第1電極E1および第2電極E2は電源Pの一对の端子に接続される。第1、第2電極E1、E2間のギャップG、つまり第2電極E2の反対側に位置する誘電体Dの表面と、この誘電体Dの表面に対向する第1電極E1の表面との間のギャップGは大きさがdに設定され、また誘電体Dの厚さはtに設定される。そして第1電極E1および誘電体D間のギャップGに集中放電およびバリア放電が同時に発生することにより、そこを流れるガスがプラズマ状態になって活性化され、ガスの化学反応が促進されて改質が行われる。

【0019】

このとき、プラズマの平均電流密度Irdは、

$$10^{-4} \text{A/cm}^2 \leq Ird \leq 10^{-1} \text{A/cm}^2$$

の範囲内に設定される。ここでいう平均電流密度Irdは、プラズマリアクタPRを流れる実効電流値Irmsを実際に放電が行われている放電面積Sdで除算したものである ($Ird = Irms / Sd$)。また誘電体Dの厚さをtとし、ギャップGの大きさをdとしたとき、

$$0.1 \text{mm} \leq t \leq 2.0 \text{mm}$$

$$d + t \leq 5 \text{mm}$$

$$d / t \leq 5$$

が成立するように設定される。

【0020】

これにより、第1電極E1および誘電体D間のギャップGの全域に、集中放電によるプラズマとバリア放電によるプラズマとを同時に発生させることができ、そして集中放電によるプラズマの高いエネルギーポテンシャルと、バリア放電によるプラズマの均一性とにより、前記ギャップGを流れるガスを効率的に改質することができる。

【0021】

上記平均電流密度 I_{rd} の範囲は、通常のバリア放電の平均電流密度 I_{rd} を大きく越えたものであり、このような高い平均電流密度 I_{rd} が実現できる第1の理由は集中放電によるプラズマとバリア放電によるプラズマとの混在であり、第2の理由は誘電体Dの厚さ t とギャップGの大きさ d とを上記のように設定したことにある。すなわち、誘電体Dの厚さ t およびギャップGの大きさ d を比較的小さく設定したことにより、第1、第2電極 E_1 、 E_2 間のインピーダンスが減少して放電時の電流が流れ易くなることに起因する。同時に、放電開始電圧（ブレイクダウン電圧）を減少させることができるため、従来は10kVp以上必要であった入力電圧を8kVp以下に抑えて電源Pの負担を軽減することができ、この電源Pの小型軽量化によりスペース効率が要求される車両等への搭載も容易になる。

【0022】

以下、図1～図3、表1および表2に基づいて、本発明の第1実施例を説明する。

【0023】

第1実施例は、図1に示すプラズマリアクタPRおよび図2に示すシステムを用いてNOの浄化能力を検証するものである。図2に示すように、純粋な N_2 と、純粋な CO_2 と、純粋な O_2 と、純粋な N_2 にNOを512ppm混合したガスをボンベから取り出し、マスフローコントローラMSFで混合した後にプラズマリアクタPRに供給する。プラズマリアクタPRの駆動は高周波・高電圧対応のオペアンプOPで行われ、オペアンプOPにファンクションジェネレータFGからの電圧、波形および周波数の信号を入力することにより、オペアンプOPからプラズマリアクタPRの第1、第2電極 E_1 、 E_2 に所定の電圧および電流の交流を印加する。プラズマリアクタPRに印加される交流の電圧および電流は、デジタルオシロスコープOSCにより監視される。プラズマリアクタPRを通過して改質されたガスは、四重極マスクフィルタQ-MSおよび光学発光式のNOxメータNOA、あるいはガスクロマトグラフィGCにより定性・定量分析された後に排出される。

【0024】

10 vol % CO₂ + 10 vol % O₂ + 130 ppm NO + 残部 N₂ の組成のガスをプラズマリアクタ PR に供給し、第 1、第 2 電極 E 1, E 2 に矩形波の交流電圧を印加した。第 2 電極 E 2 を覆う誘電体 D の材質は Al₂O₃ (アルミナ) であり、第 1、第 2 電極 E 1, E 2 の面積はそれぞれ 2 cm² (20 mm × 10 mm) である。そしてプラズマリアクタ PR を通過した後のガスに含まれる NO の濃度を光学発光式の NO_x メータ NOA で定量して NO の浄化能力を評価した。そのときのテスト条件およびテスト結果が、表 1、表 2 および図 3 に示される。

【0025】

【表 1】

実施例 1

テスト条件

No.	誘電体材料	誘電体の厚さ; t mm	ギャップ; d mm	放電面積; S cm ²	入力電圧; Vin kVp	周波数; f kHz
1	Al ₂ O ₃	2.5	7.0	2.0	15.0	20
2	↑	2.5	5.0	2.0	14.0	20
3	↑	2.2	4.0	2.0	14.0	25
4	↑	1.5	2.0	2.0	6.0	30
5	↑	1.0	1.0	2.0	4.5	20
6	↑	0.5	1.0	2.0	3.0	20
7	↑	0.5	0.5	2.0	2.6	10
8	↑	0.2	0.5	2.0	2.0	10
9	-	-	0.5	2.8 × 10 ⁻³	1.5	5
10	-	-	0.5	2.8 × 10 ⁻³	2.0	5

【0026】

【表 2】

実施例 1 テスト結果

No.	実効電流; Irms A	平均電流密度; Ird A/cm ²	NO 濃度 ppm	放電形態
1	2.8E-06	1.4×10^{-6}	56	微小放電柱
2	2.2E-05	1.1×10^{-5}	54	↑
3	1.6E-04	8.0×10^{-5}	48	↑
4	2.4E-04	1.2×10^{-4}	0	均一 + 放電柱
5	1.8E-03	9.0×10^{-4}	0	↑
6	8.0E-03	4.0×10^{-3}	0	↑
7	6.0E-02	3.0×10^{-2}	0	↑
8	1.2E-01	6.0×10^{-2}	0	↑
9	4.0E-04	4.0×10^{-1}	892	放電柱(雷状)
10	5.0E-03	1.8×10^0	960	↑

【0027】

No. 1～No. 8ではバリア放電（微小放電柱あるいは中程度の放電柱）が発生しているが、No. 9およびNo. 10ではバリア放電が発生せずに集中放電（雷状放電柱）が発生している。No. 9およびNo. 10で誘電体Dを用いていないのは、平均電流密度 Ird を 0.1 A/cm^2 以上にしようとする誘電体Dが絶縁破壊し易くなるためである。誘電体Dが絶縁破壊した状態で放電を起こさせると、第1、第2電極E1、E2間に形成される集中放電と同じ状態になる。この場合の放電面積 S_d はバリア放電と異なり、第1、第2電極E1、E2の表面積の 2 cm^2 ではなく、第1、第2電極E1、E2に残る放電痕から知ることができる集中放電の断面積となる（例えば、 $S_d = 2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; $\phi 0.6 \text{ m}$ ）。

【0028】

No. 1～No. 3は平均電流密度 Ird が $Ird < 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ の場合であり、バリア放電の微小放電柱が多数発生するものの、プラズマのエネルギーレベルが小さいために十分なNO浄化能力を得ることができない。また $t + d > 5 \text{ m}$ 、かつ $d/t > 5$ の構成にすると、平均電流密度 Ird を $Ird \geq 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ にするには相当高い入力電圧が必要であり、その際に絶縁体Dの絶縁破壊や電源Pの過負荷を招くために実現が困難である。

【0029】

一方、No. 4～No. 8のように誘電体Dの厚さ t を薄くし、かつギャップGの大きさ d を小さくすると、低圧グロー放電のような均一なバリア放電と、中程度の大きさの複数の集中放電が混在したような形態になり（以下、複合バリア放電という）、平均電流密度 I_{rd} を $I_{rd} \geq 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ に高めることができる。この複合バリア放電が行われているときはギャップGに均一なプラズマ場が形成されるため、そこを流れるガス分子がある程度励起され、更に集中放電の部分でガス分子の電離や分解が容易に促進されて化学反応が進行する。複合バリア放電は、バリア放電と集中放電とが混在しているため、入力電圧を大きくするなどして回路電流を増加させても、その放電形態を崩すことなく平均電流密度 I_{rd} を高めることができる。

【0030】

またNo. 9およびNo. 10のように平均電流密度 I_{rd} が $I_{rd} > 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ になると、複合バリア放電中の複数本の集中放電が1本に収束して大きな集中放電が発生し、誘電体Dの絶縁破壊を引き起こす可能性がある。これは誘電体D上に帯電する電荷密度が大きくなると、それまで緩和されてきた電荷分布の不均一性を緩和できなくなり、電荷分布の不均一性が一層増長されるためと考えられる。その結果、発生する放電の形態は雷状の集中放電となり、剥き出しの電極E1、E2間に発生するの集中放電と同じになる（実施例では誘電体Dを設けていないが、誘電体Dを設けても同じである）。このときの放電面積 S_d の大きさは前述したように $S_d = 2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 程度（ $\phi 0.6 \text{ mm}$ に相当）になり、プラズマのエネルギー密度が過剰でガス中の N_2 や O_2 の励起を加速度的に促進し、NOを浄化するどころか逆にNOを生成させる結果となってしまう。

【0031】

以上のことから、No. 4～No. 8のように平均電流密度 I_{rd} を $10^{-4} \text{ A/cm}^2 \leq I_{rd} \leq 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ の範囲に設定することにより、NOの浄化能力を最大限に発揮させることができる。

【0032】

次に表3、表4および図4に基づいて第2実施例を説明する。

【0033】

第2実施例は、図1に示すプラズマリアクタPRおよび図2に示すシステムを用いて CO_2 を CO および O_2 に分解する能力を検証するものである。プラズマリアクタPRに供給するガスの組成は、純粋な N_2 および純粋な CO_2 をマスフローコントローラMSFで10vol% CO_2 +90vol% N_2 になるように調整したものである。誘電体Dには ZrO_2 を用い、プラズマ反応により生成した CO の量をガスクロマトグラフィGCで定量し、 CO_2 の反応率を求めた。そのときのテスト条件および結果が表3、表4および図4に示される。

【0034】

【表 3】

実施例 2

テスト条件

No.	誘電体材料	誘電体の厚さ; t mm	ギャップ; d mm	放電面積; S cm ²	入力電圧; V _{in} kVp	周波数; f kHz
1	ZrO ₂	2.5	7.0	2.0	13.0	15
2	↑	2.5	5.0	2.0	12.0	15
3	↑	2.2	4.0	2.0	11.0	17
4	↑	1.5	2.0	2.0	5.0	50
5	↑	1.0	1.0	2.0	3.4	47
6	↑	0.5	1.0	2.0	2.4	45
7	↑	0.5	0.5	2.0	2.0	45
8	↑	0.2	0.5	2.0	1.8	43
9	-	-	0.5	2.8×10 ⁻³	1.5	5
10	-	-	0.5	2.8×10 ⁻³	2.0	5

【0035】

【表 4】

実施例 2 テスト結果

No.	実効電流; I _{rms} A	平均電流密度; I _{rd} A/cm ²	CO ₂ 反応率 %	放電形態
1	3.0×10^{-6}	1.5×10^{-6}	3.8	微小放電柱
2	1.8×10^{-5}	9.0×10^{-6}	5.1	↑
3	1.6×10^{-4}	8.0×10^{-5}	8.2	↑
4	2.4×10^{-4}	1.3×10^{-4}	40.5	均一 + 放電柱
5	3.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	46.7	↑
6	1.5×10^{-2}	7.5×10^{-3}	48.9	↑
7	8.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	48.2	↑
8	1.8×10^{-1}	9.0×10^{-2}	43.6	↑
9	4.0×10^{-4}	1.4×10^{-1}	8.7	放電柱(雷状)
10	5.0×10^{-3}	1.8×10^0	10.1	↑

【0036】

No. 1～No. 3は平均電流密度 I_{rd} が $I_{rd} < 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ の場合であって、バリア放電の微小放電柱が多数発生するがプラズマのエネルギーレベルが小さいために十分な CO_2 の分解能力を得ることができず、反応率は低い値に止まっている。

【0037】

一方、No. 4～No. 8のように均一なバリア放電と複数の中程度の集中放電とが混在する複合バリア放電では、平均電流密度 I_{rd} を $I_{rd} \geq 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ に高めてギャップGに均一なプラズマ場を形成し、バリア放電によるガス分子の励起と、集中放電によるガス分子の電離・分解とにより、 CO_2 の分解反応を促進して高い反応率を達成することができる。

【0038】

またNo. 9およびNo. 10のように平均電流密度 I_{rd} が $I_{rd} > 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ になると、1本の雷状の集中放電が発生するだけなのでガスとプラズマとの接触確率が低くなり、プラズマのエネルギーレベルが高いにも拘わらず CO_2 の分解反応率が低下してしまう。

【0039】

以上のことから、平均電流密度 I_{rd} を $10^{-4} \text{ A/cm}^2 \leq I_{rd} \leq 10^{-1} \text{ A/cm}^2$

／ cm^2 の範囲に設定することにより、 CO_2 の分解能力を最大限に発揮させることができる。

【 0 0 4 0 】

次に、表 5、表 6 および図 5 に基づいて第 3 実施例を説明する。

【 0 0 4 1 】

【表 5】

実施例 3

テスト条件

No.	誘電体材料	誘電体の厚さ; t mm	ギャップ; d mm	d/t —	d+t mm	放電面積; S cm ²	入力電圧; Vin kVp	周波数; f kHz
1	ZrO ₂	0.08	0.1	1.25	0.18	2.8×10 ⁻³	1.4	20
2	↑	0.08	0.2	2.5	0.28	2.8×10 ⁻³	1.5	20
3	↑	0.1	0.25	2.5	0.35	2.0	1.5	30
4	↑	0.1	0.5	5	0.6	2.0	1.8	30
5	↑	0.1	0.55	5.5	0.65	2.8×10 ⁻³	2.0	30
6	↑	1	2	2	3	2.0	5.2	40
7	↑	1	4	4	5	2.0	7.8	40
8	↑	1	4.2	4.2	5.2	2.0	8.4	40
9	↑	2	2	1	4	2.0	6.2	50
10	↑	2.2	2	0.91	4.2	2.0	6.5	50

【0042】

【表6】

実施例3

テスト結果

No.	実効電流; Irms A	平均電流密度; Ird A/cm ²	CO ₂ 反応率 %	放電形態
1	9.2×10^{-4}	3.3×10^{-1}	9.5	放電柱(雷状)
2	6.4×10^{-4}	2.3×10^{-1}	8.6	放電柱(雷状)
3	1.3×10^{-1}	6.5×10^{-2}	45.3	均一+放電柱
4	6.3×10^{-2}	3.2×10^{-2}	47.9	均一+放電柱
5	4.8×10^{-4}	1.7×10^{-1}	8.8	放電柱(雷状)
6	1.7×10^{-2}	8.5×10^{-3}	47.7	均一+放電柱
7	8.4×10^{-3}	4.2×10^{-3}	46.8	均一+放電柱
8	1.8×10^{-4}	9.0×10^{-5}	8.6	微少放電柱
9	9.6×10^{-3}	4.8×10^{-3}	46.4	均一+放電柱
10	1.6×10^{-4}	8.0×10^{-5}	8.2	微少放電柱

【0043】

第3実施例は、前述した第2実施例と同じ成分のガスを用いた場合に、誘電体Dの厚さtおよびギャップGの大きさdがCO₂の分解能力に及ぼす影響について検証するものである。No. 1およびNo. 2のように誘電体Dの厚さtが0.1mmに満たない場合には、誘電体Dが絶縁破壊して1本の大きな集中放電が発生するため、ガスとプラズマとが接触する確率が低くなってCO₂の分解反応率が低下してしまう。絶縁破壊が発生する理由は、誘電体Dの厚さtが薄すぎて第1、第2電極E1、E2間に発生する電界強度に耐えられないためである。この場合、平均電流密度Irdは0.1A/cm²以上であるが、CO₂の分解反応率は低くなる。

【0044】

No. 3～No. 5のように誘電体Dの厚さtが0.1mmのとき、ギャップGの大きさdと誘電体Dの厚さtとの比d/tが5以下の条件では複合バリア放電が発生してCO₂の分解反応率が高くなる（No. 3およびNo. 4参照）。しかしながら、比d/tが5を越えると、誘電体Dが絶縁破壊して1本の大きな集中放電が発生してしまい、CO₂の分解反応率が著しく低下してしまう（No. 5参照）。これはギャップGの大きさdが増加すると高い入力電圧が必要となり、また誘

電体Dの厚さ t に比べてギャップGの大きさ d が増加することで、第1、第2電極E1、E2間の電界がより大きく誘電体Dに印加されて絶縁破壊が引き起こされるためである。

【0045】

No. 6～No. 8のように誘電体Dの厚さ t が1mmのとき、ギャップGの大きさ d と誘電体Dの厚さ t との和 $d+t$ （つまり、第1、第2電極E1、E2間の距離）が5mm以下のときは複合バリア放電を形成するが（No. 6およびNo. 7参照）、第1、第2電極E1、E2間の距離 $d+t$ が5mmを越えると単なるバリア放電になって CO_2 の分解反応率が著しく低下してしまう（No. 8参照）。これは第1、第2電極E1、E2間の距離 $d+t$ が広がると、プラズマの抵抗成分が大きくなって電流が流れ難くなるためと考えられる。

【0046】

No. 6、No. 9およびNo. 10のようにギャップGの大きさ d を2mmに固定して誘電体Dの厚さ t を変化させると、誘電体Dの厚さ t が2mm以下では複合バリア放電を形成するが（No. 6およびNo. 9参照）、誘電体Dの厚さ t が2mmを越えると単なるバリア放電になってしまう（No. 10参照）。これも誘電体Dが厚くなることで抵抗成分が増加して電流が流れ難くなるためと考えられる。

【0047】

図5に鎖線の長方形の枠で囲った領域、つまり第1、第2電極E1、E2間の距離 $d+t$ が5mm以下であり、かつ平均電流密度 I_{rd} が $10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2 \leq I_{rd} \leq 10^{-1}\text{A}/\text{cm}^2$ の領域にあるNo. 3、No. 4、No. 6、No. 7およびNo. 9は CO_2 の高い分解反応率が確保されるが、前記枠の外側の領域にあるNo. 1、No. 2、No. 5、No. 8およびNo. 10は CO_2 の分解反応率が低下する。

【0048】

さて、図1に示すプラズマリアクタPRは誘電体Dが第2電極E1に接触して単一のギャップGを備えているが、図6に示すプラズマリアクタPRは誘電体Dが第1、第2電極E1、E2から離反していて第1電極E1および誘電体D間に第1ギャップG1が形成され、第2電極E2および誘電体D間に第2ギャップG2が形成される。

プG2が形成される。第1、第2電極E1、E2間の中心線L1に対して、誘電体Dの厚さt方向の中心線L2は距離aだけオフセットされる。第1ギャップG1および第2ギャップG2の大きさはそれぞれd1およびd2であり、第1、第2ギャップG1、G2の大きさの総和dは $d = d_1 + d_2$ となる。また誘電体Dの厚さをtとすると、第1、第2電極E1、E2間の距離daは $d_a = d_1 + d_2 + t = d + t$ となる。

【0049】

このように、誘電体Dを第1、第2電極E1、E2から離反して配置すると、誘電体Dの両側に第1ギャップG1および第2ギャップG2が形成されるため、そこを流れるガスの改質効率を高めることができる。その理由は、プラズマにおける活性種はガスが接触する電極E1、E2や誘電体Dの表面に多く生成していると考えられ、誘電体Dを電極E1、E2から離反して配置することにより、ガスに接触する電極E1、E2の表面および誘電体Dを表面の数を、前記図1に示すプラズマリアクタPRの2倍に増やしてガスの改質を促進することができるからである。

【0050】

但し、図6に示すプラズマリアクタPRの性能は誘電体Dのオフセット量aによっても影響される。例えば、誘電体Dが第1電極E1側に過剰にオフセットされると、誘電体Dと第1電極E1との間の第1ギャップG1の大きさd1が減少するため、その第1ギャップG1をガスがスムーズに流れなくなって改質効率が低下してしまう。逆に、誘電体Dが第2電極E2側に過剰にオフセットされると、誘電体Dと第2電極E2との間の第2ギャップG2の大きさd2が減少するため、その第2ギャップG2をガスがスムーズに流れなくなって改質効率が低下してしまう。

【0051】

以上のことから、誘電体Dの適切なオフセット量aには上限値が存在することが分かり、その上限値の具体的な値は $0.5 \times (d/2)$ である。即ち、誘電体Dのオフセット量aが0である場合、誘電体Dの両側の第1、第2ギャップG1、G2の大きさd1、d2は共に $d/2$ となるが、その値 $d/2$ に係数0.5を

乗算した $0.5 \times (d/2)$ がオフセット量 a の上限値となる。換言すると、物理的に実現し得る最大のオフセット量 a 、つまり誘電体 D が第 1 電極 E_1 あるいは第 2 電極 E_2 に接触するときのオフセット量 a の半分が前記上限値 $0.5 \times d/2$ となる。

【 0 0 5 2 】

次に、表 7、表 8 および図 7 に基づいて第 4 実施例を説明する。

【 0 0 5 3 】

前記第 1 実施例に対応する本第 4 実施例は、図 6 に示すプラズマリアクタ PR を図 2 のシステムの適用して、第 1 実施例と同じガスに含まれる NO の浄化能力を検証するもので、そのテスト条件が表 7 に示され、そのテスト結果が表 8 および図 7 に示される。

【 0 0 5 4 】

【表 7】

実施例 4 テスト条件

No.	誘電体材料	誘電体の厚さ; t mm	電極間距離; d mm	オフセット量; a mm	d/t	周波数; f kHz	入力電圧; Vin kVp	流量; Q mL/min
1	Al ₂ O ₃	0.5	1	0.25	1	10	2.6	1000
2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	2000
3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3000
4	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4000
5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	5000
6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	6000
7	↑	↑	↑	0	↑	↑	3.1	1000
8	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	2000
9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3000
10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4000
11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	5000
12	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	6000

【0055】

【表 8】

実施例 4
テスト結果

No.	実効電流; Irms A	平均電流密度; Ird A/cm ²	NO 濃度 ppm	NO 浄化率 %
1	5.90×10 ⁻²	2.95×10 ⁻²	0	100.0
2	5.90×10 ⁻²	2.95×10 ⁻²	3	97.7
3	5.90×10 ⁻²	2.95×10 ⁻²	10	92.3
4	5.90×10 ⁻²	2.95×10 ⁻²	25	80.8
5	5.90×10 ⁻²	2.95×10 ⁻²	40	69.2
6	5.90×10 ⁻²	2.95×10 ⁻²	70	46.2
7	6.30×10 ⁻²	3.15×10 ⁻²	0	100.0
8	6.30×10 ⁻²	3.15×10 ⁻²	0	100.0
9	6.30×10 ⁻²	3.15×10 ⁻²	0	100.0
10	6.30×10 ⁻²	3.15×10 ⁻²	1	99.2
11	6.30×10 ⁻²	3.15×10 ⁻²	8	93.8
12	6.30×10 ⁻²	3.15×10 ⁻²	15	88.5

【0 0 5 6】

No. 1～No. 6は誘電体Dが第1、第2電極E1、E2の一方に接触している場合（オフセット量 $a = d/2$ ）に対応し、No. 7～No. 12は誘電体Dが第1、第2電極E1、E2の中央に位置している場合（オフセット量 $a = 0$ ）に対応している。図7から明らかなように、ガスの流量が増加するとNOの浄化率が次

第に減少するが、誘電体Dが第1、第2電極E1、E2の一方に接触しているもの（No. 1～No. 6）に比べて、誘電体Dが第1、第2電極E1、E2に接触していないもの（No. 7～No. 12）の方がNOの浄化率の減少量が小さいことが分かる。その理由は、前述したように、誘電体Dを第1、第2電極E1、E2から離反させたことにより、プラズマによるガスの活性化が促進されるに電極E1、E2および誘電体Dの表面の数が増加するためである。

【0057】

次に、表9、表10および図8に基づいて第5実施例を説明する。

【0058】

前記第2実施例に対応する本第5実施例は、図6に示すプラズマリアクタPRを図2のシステムの適用して、第2実施例と同じガスに含まれるCO₂の分解能力を検証するもので、そのテスト条件が表9に示され、そのテスト結果が表10および図9に示される。

【0059】

【表 9】

実施例 5
テスト条件

No.	誘電体材料	誘電体の厚さ; t mm	電極間距離; d mm	オフセット量; a mm	d/t	周波数; f kHz	入力電圧; Vin kVp	流量; Q mL/min
1	ZrO ₂	1	3	0	2	50	4.5	1000
2	↑	↑	↑	0.1	↑	↑	↑	1000
3	↑	↑	↑	0.3	↑	↑	↑	1000
4	↑	↑	↑	0.5	↑	↑	↑	1000
5	↑	↑	↑	0.55	↑	↑	↑	1000
6	↑	↑	↑	0.6	↑	↑	↑	1000
7	↑	↑	↑	0.8	↑	↑	4.3	1000
8	↑	↑	↑	1	↑	↑	4.3	1000

【0060】

【表10】

実施例5

テスト結果

No.	実効電流; Irms A	平均電流密度; Ird A/cm ²	CO ₂ 反応率 %
1	8.20×10^{-2}	4.10×10^{-2}	74.3
2	8.20×10^{-2}	4.10×10^{-2}	73.9
3	8.20×10^{-2}	4.10×10^{-2}	73.2
4	8.20×10^{-2}	4.10×10^{-2}	70.8
5	8.20×10^{-2}	4.10×10^{-2}	50.1
6	8.20×10^{-2}	4.10×10^{-2}	48.5
7	7.70×10^{-2}	3.85×10^{-2}	47.1
8	7.70×10^{-2}	3.85×10^{-2}	46.3

【0061】

本実施例では第1、第2電極E1、E2間の距離daを3mmに固定し、誘電体Dの厚さtを1mmに固定した状態で、誘電体Dのオフセット量aを種々に変化させた場合のCO₂の反応率を示している。No. 1～No. 4の誘電体Dのオフセット量aが0mmから0.5mmまでのもの（つまり、 $a \leq 0.5 \times (d/2)$ ）を満たすものは高いCO₂の反応率を示しているが、No. 5～No. 8の誘電体Dのオフセット量aが0.55mmから1.0mmまでのもの（つまり、 $a \leq 0.5 \times (d/2)$ ）を満たさないものはCO₂の反応率が急激に低下している。その理由は、前述したように、誘電体Dのオフセット量aが増加すると第1、第2ギャップG1、G2の一方の大きさが極端に減少し、そのギャップをガスがスムーズに流れなくなってCO₂の反応率が低下するためである。

【0062】

以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々の設計変更を行うことが可能である。

【0063】

例えば、誘電体Dには、実施例で示したAl₂O₃（アルミナ）およびZrO₂（ジルコニア）以外に、SiO₂（ガラス）、BaTiO₃（チタン酸バリウム）

ム)、 SiN_4 (炭化ケイ素) 等の無機系酸化物あるいは非酸化物セラミックスを使用することができ、何れの誘電体 D を用いても同様の効果を発揮することができる。またプラズマリアクタ PR の電極 E 1, E 2 は、そこを通過する反応対象ガスが反応するのに十分なだけの幅を持つことが望ましい。

【0064】

【発明の効果】

以上のように請求項 1 に記載された発明によれば、プラズマの平均電流密度 I_{rd} を、一般的な集中放電の平均電流密度 I_{rd} よりも低く、かつ一般的なバリア放電の平均電流密度 I_{rd} よりも高く設定することにより集中放電およびバリア放電を同時に発生させ、一对の電極に挟まれた領域の全体に、ガスの改質を効率的に行うに足りる充分な平均電流密度 I_{rd} のプラズマを形成することができる。しかも平均電流密度 I_{rd} の上限が抑えられるので、過大な平均電流密度 I_{rd} による誘電体の破損や、電源の負荷の増大を防止することができる。

【0065】

また請求項 2 に記載された発明によれば、誘電体の厚さ t と、一对の電極間のギャップの大きさの総和 d および誘電体の厚さ t の和 (つまり一对の電極間の距離) と、ギャップの大きさの総和 d を誘電体の厚さ t で割った商とを所定の範囲内に設定することにより、一对の電極に挟まれた領域の全体に集中放電とバリア放電とを同時に発生させ、ガスの改質を高い効率で行わせることができる。

【0066】

また請求項 3 に記載された発明によれば、誘電体を電極から離間させたことにより、プラズマ中の活性種密度が高い電極の界面および誘電体の界面を増加させ、ガスの改質を更に効率的に行わせることができる。

【0067】

また請求項 4 に記載された発明によれば、一对の電極間の距離の中心と誘電体の厚さ方向中心とのオフセット量 a を所定の範囲内に設定することにより、誘電体と一方の電極との間のギャップの大きさを最低限に確保し、ガスが前記ギャップを流れ難くなってガスの改質効率が低下するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

誘電体を電極に接触させたプラズマリアクタを示す図

【図 2】

プラズマリアクタを用いたガス改質装置を示す図

【図 3】

第 1 実施例の平均電流密度と NO 濃度との関係を示す図

【図 4】

第 2 実施例の平均電流密度と CO₂ 反応率との関係を示す図

【図 5】

第 3 実施例の電極間距離と平均電流密度との関係を示す図

【図 6】

誘電体を電極から離反させたプラズマリアクタを示す図

【図 7】

第 4 実施例のガス流量と NO 浄化率との関係を示す図

【図 8】

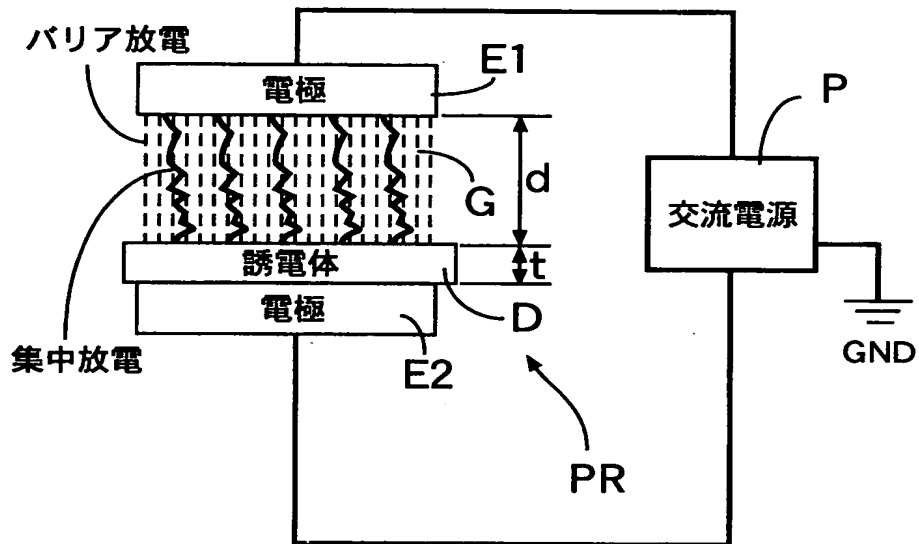
第 5 実施例のオフセット量と CO₂ 反応率との関係を示す図

【符号の説明】

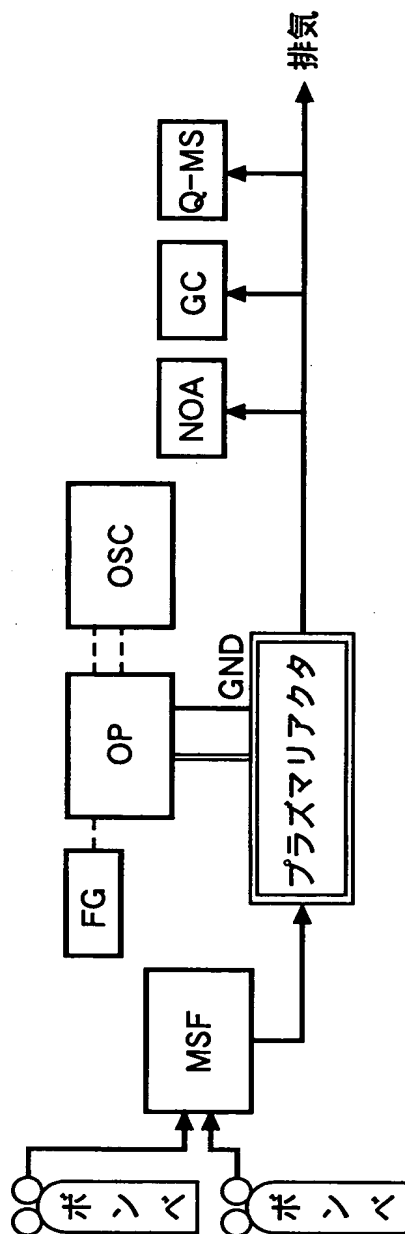
D	誘電体
E 1	第 1 電極（電極）
E 2	第 2 電極（電極）
G	ギャップ
G 1	第 1 ギャップ（誘電体）
G 2	第 2 ギャップ（誘電体）
P	電源

【書類名】 図面

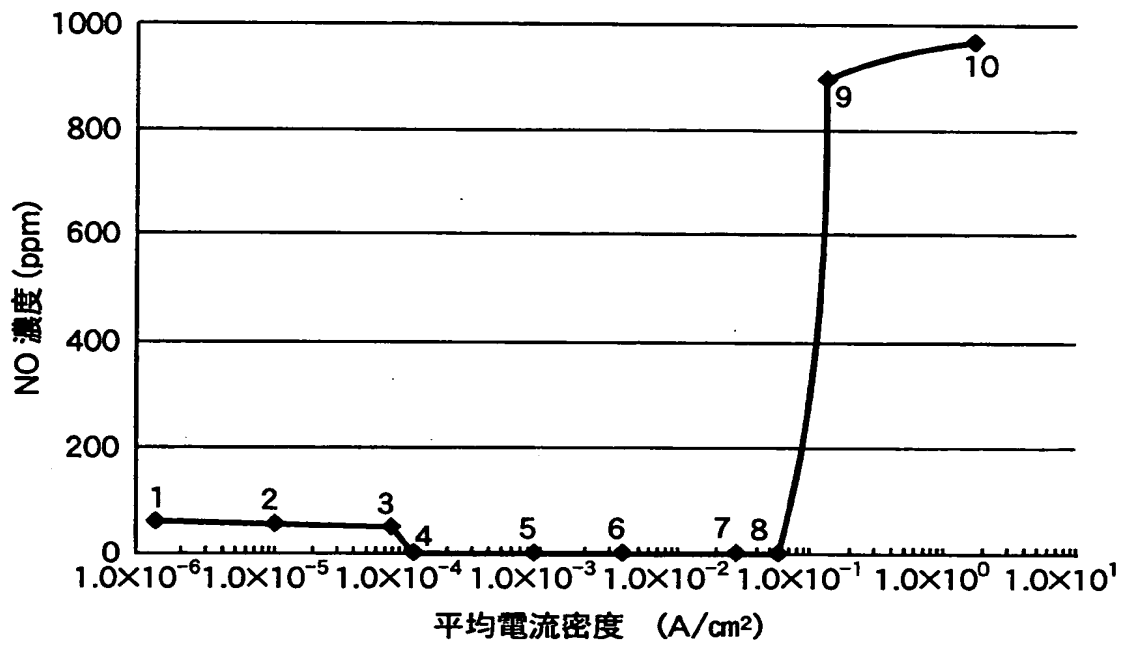
【図 1】



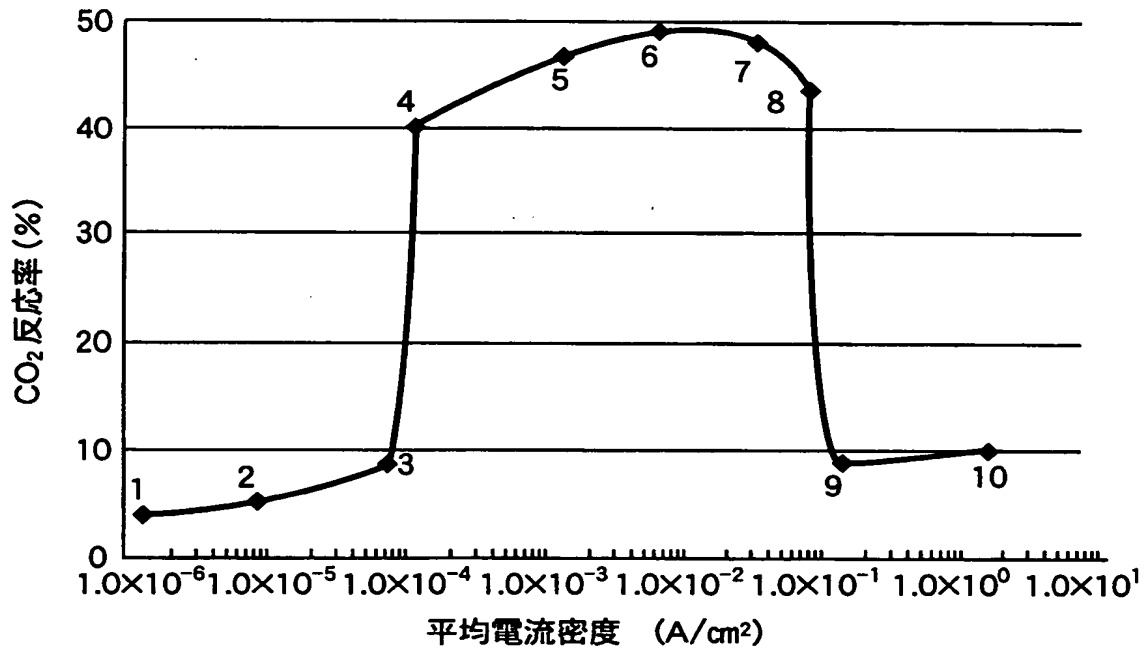
【図 2】



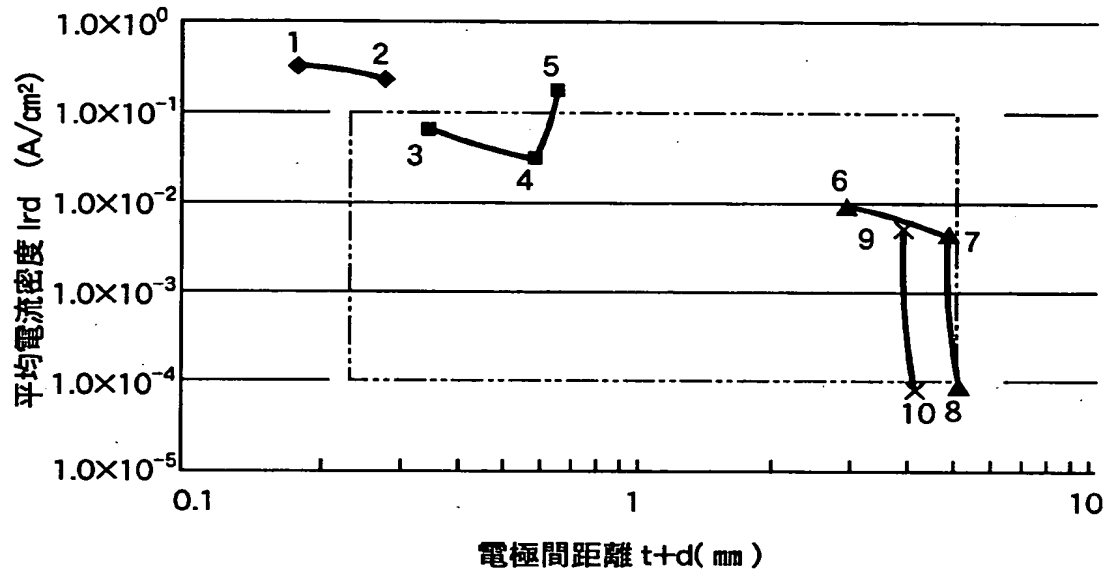
【図 3】



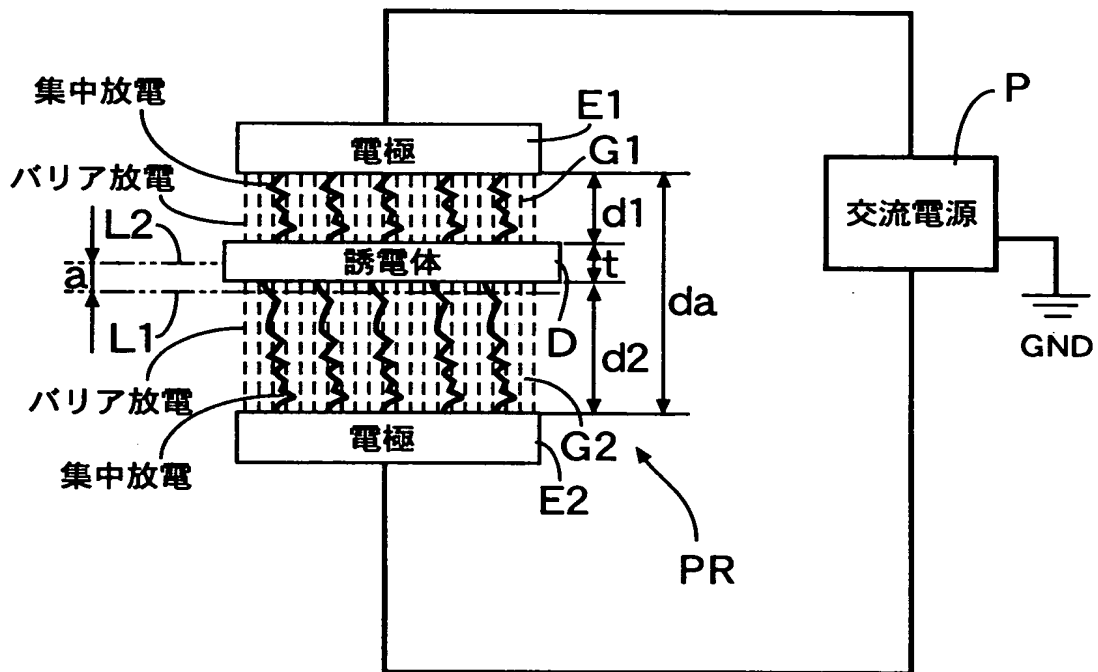
【図 4】



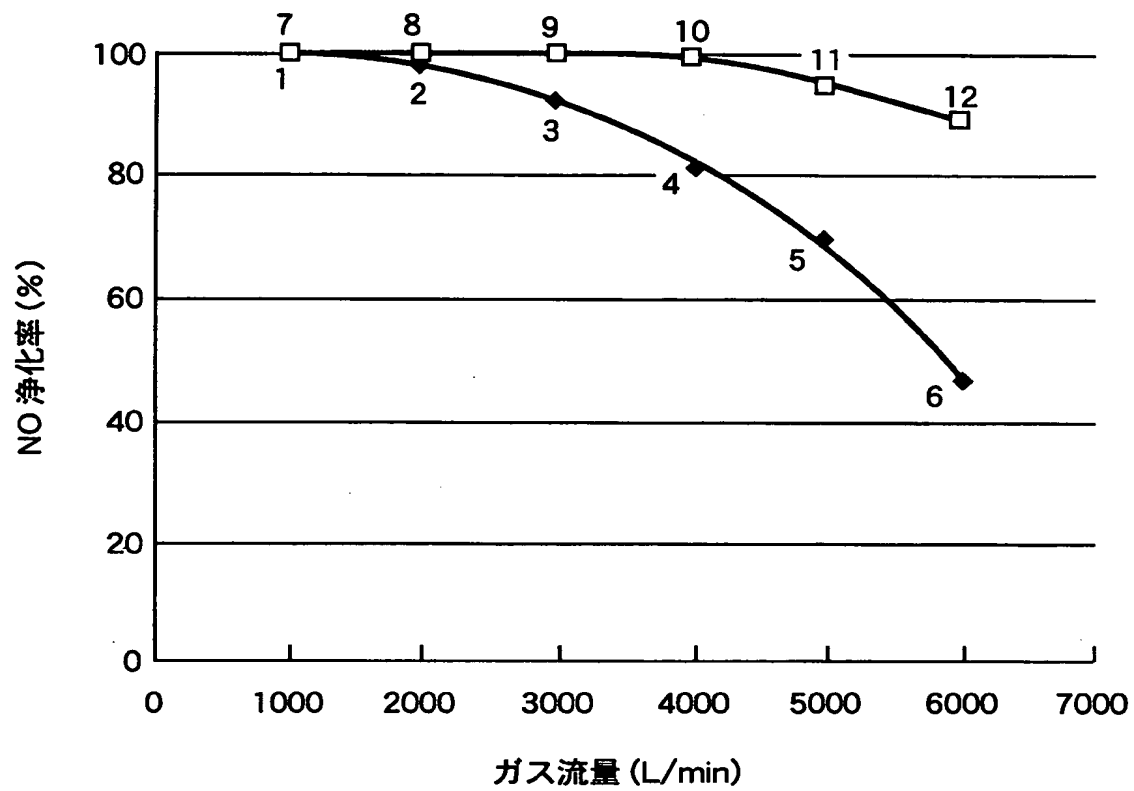
【図 5】



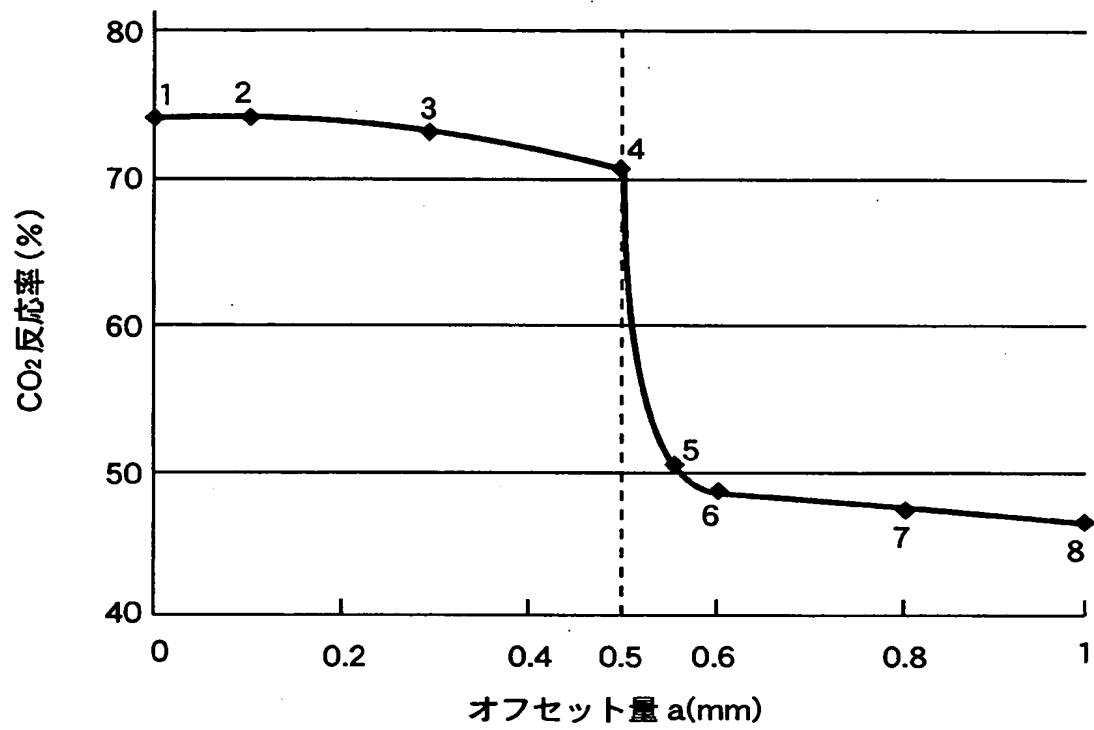
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い電源電圧を必要とせずに、一对の電極に挟まれた領域の全体に必要なかつ十分な平均電流密度のプラズマを形成し、ガスの改質を効率的に行うことができるプラズマリアクタを提供する。

【解決手段】 ガスを改質するプラズマリアクタ P R は、相対向する一对の電極 E 1, E 2 と、両電極 E 1, E 2 間に配置された誘電体 D と、両電極 E 1, E 2 に交流電流またはパルス電流を印加する電源 P とを備え、両電極 E 1, E 2 間のギャップ G を流れるガスにプラズマを発生させて改質を行う。ギャップ G に発生するプラズマの平均電流密度 I_{rd} を、 $10^{-4} \text{A/cm}^2 \leq I_{rd} \leq 10^{-1} \text{A/cm}^2$ の範囲に設定することにより、集中放電およびバリア放電を同時に発生させ、ギャップ G の全域にガスの改質を効率的に行うに足る十分な平均電流密度 I_{rd} のプラズマを形成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-139488
受付番号	50000586557
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 5月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 5月12日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000242426]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

氏 名 北辰工業株式会社